

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭМУЛЬСИОННЫХ СИСТЕМ, III

Структурообразование и реологические свойства гидратированных кальциевых мыл в эмульсиях вода—масло*

И. АНДОР

Институт общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

С. В. ФЕЛЬДМАН

Кафедра физико-химии полимеров университета им. И. И. Мечникова, Одесса

БАЛАШИНЕ-А. БЕНЮШ

Центральный исследовательский институт химии, АН ВНР, Будапешт

(Поступило в редакцию 20 сентября 1974 г.)

Исследовано влияние концентрации гидратированных кальциевых мыл и воды на стабильность и механические свойства трехфазных систем. Показана независимость реологических параметров от содержания воды в пределах 5—25 об. %-ов в присутствии пальмитата кальция. Даны эмпирические уравнения зависимости Бингамовского предельного напряжения сдвига и пластической вязкости в системе лаурат кальция—вода—ксилол. Указаны возможности управления механическими свойствами исследуемых систем.

Во многих красках, пластических смазках и в нефтедобывающей промышленности широко применяются различного рода суспензии относительно высоких концентраций. Применение последних требует обеспечения необходимой стабильности и реологических свойств дисперсий, соответствующих требованиям их конкретного применения. Для суспензий в маслах для обеспечения вышеупомянутых требований наиболее перспективным оказалось применение гидратированных металлических мыл в качестве стабилизаторов и регуляторов механических свойств суспензий [1].

Применение промывочных растворов, созданных на базе сложных эмульсионно — суспензионных систем в нефтедобывающей промышленности, обратило внимание на новые возможности регулирования механических свойств концентрированных суспензий [2]. В литературе имеется очень мало сведений о стабилизации и реологических свойствах систем состава металлическое мыло —масло—вода, в которых вода содержалась бы в количествах значительно превышающих необходимое для гидратации мыла [3].

Системы металлическое мыло—масло—вода могут быть широко и успешно использованы в лако-красочной промышленности, так как могут служить основой красок, содержащих высокие концентрации пигментов, об-

* Материалы доклада на X. Симпозиуме по колористике в Эгере, в октябре 1973 г.

ладающих высокой стабильностью и тиксотропными свойствами необходимыми при их использовании.

В серии наших работ [4, 5] мы стремимся к выяснению основных закономерностей структурообразования и механических свойств эмульсионных систем вода—масло, загущенных гидратированными кальциевыми солями жирных кислот. Задачи данной работы заключались в определении влияния концентрации металлического мыла и воды на стабильность и реологические параметры модельной системы кальциевое мыло—вода—ксилол, а также в предварительном выяснении значения природы масляной фазы на свойства системы.

Экспериментальные результаты

Методика проведения опытов подробно описана нами ранее в работе [4], а механические условия приготовления и измерений осуществлялись аналогично работы [5]. Применяемые в работе жирные кислоты были производства фирмы Флука марки «puriss», другие реактивы производства Рэнал «a. It.» степени чистоты.

Влияние концентрации металлического мыла на агрегативную и кинетическую устойчивость системы лаурат кальция (CaLr_2)—вода—ксилол изучали в присутствии 20 об. %-ов воды при 40 мл общего объема. На рис. 1 представлены данные кинетики макрофазного выделения ксилола при низких концентрациях мыла, когда в системах еще не образовывались сплошные пространственные структуры. Из этих эмульсий вода немедленно выделялась в сплошную фазу после прекращения перемешивания. Объем выделяющейся воды некоем образом уменьшался с повышением концентрации CaLr_2 .

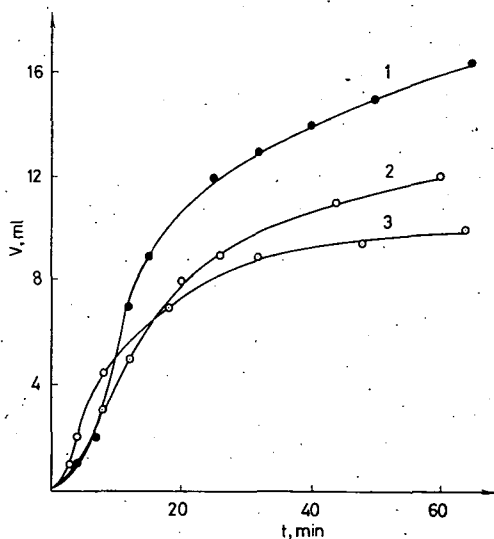


Рис. 1. Кинетика выделения ксилола при разных концентрациях CaLr_2 (г·л⁻¹):
1 — 8,7; 2 — 17,5; 3 — 26,2

С увеличением концентрации металлического мыла, при принятых нами механических условиях приготовления систем, уже при концентрации CaLr_2 равной 40 г·л⁻¹ были получены достаточно стабильные системы, в которых в течение 24 часов не обнаруживалось макроскопическое отделение ни одной из составляющих фаз. Реологические кривые течения систем, приготовленных с разными концентрациями CaLr_2 , представлены на рис. 2. Характер кривых соответствует реологическому поведению обобщенных Бингамовских тел. Определенные обычным способом Бингамовские предельные напряжения сдвига (τ_B) и рассчитанные величины пластических вязкостей (η) для систем с различной концентрацией CaLr_2 приведены на рис. 3.

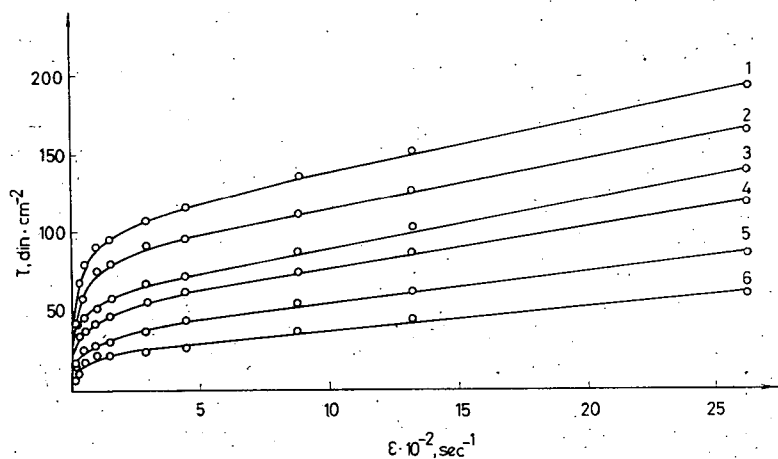


Рис. 2. Равновесные кривые течения систем $CaLr_2$ — вода—ксилол при разных концентрациях $CaLr_2$ ($г \cdot л^{-1}$):
1 — 100; 2 — 93,2; 3 — 81,4; 4 — 70,0; 5 — 58,4; 6 — 46,0

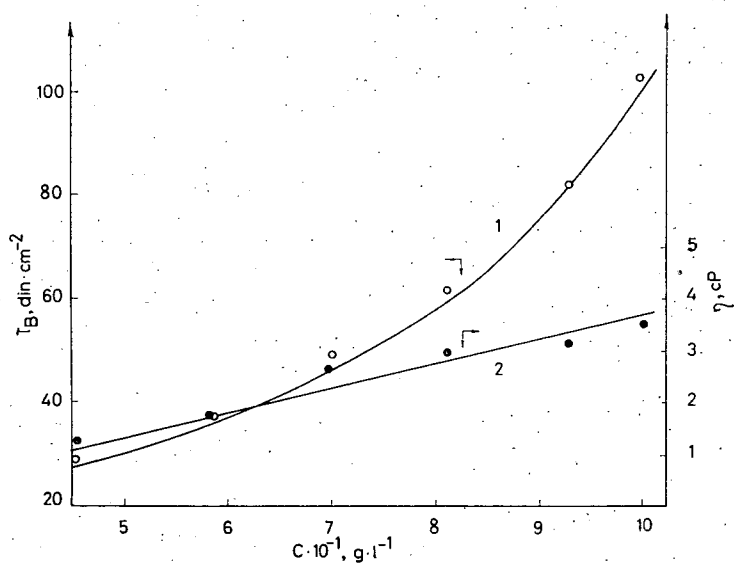


Рис. 3. Концентрационная зависимость Бингамовского предельного напряжения сдвига (τ_B) и пластической вязкости (η).

Таблица I

Реологические показатели систем пальмитат кальция—вода—ксилол ($CaPm_2$ —95 г·л⁻¹)

| Вода об. % | вода: ксилол | τ_B , дин·см ⁻² | η , сР |
|---------------|--------------|------------------------------------|---------------------|
| 7 | 1:14 | 37 | 2,0 |
| 11 | 1:8 | 33 | 2,2 |
| 16 | 1:5 | 37 | 2,2 |
| 20 | 1:4 | 33 | 2,0 |
| 25 | 1:3 | 37 | 2,0 |
| 33 | 1:2 | система нестабильна | система нестабильна |
| 40 | 1:1,5 | | |
| 50 | 1:1 | | |

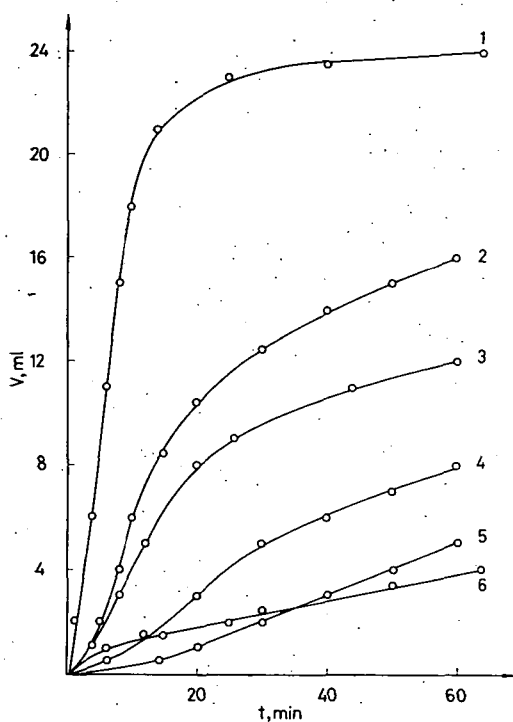


Рис. 4. Кинетика выделения ксилла из различных систем кальциевое мыло — вода — ксилл при равных молярных (0,04 моль·л⁻¹ — а) и весовых (17,5 г·л⁻¹ — б) концентрациях: 1 — $CaSt_2$, а; 2 — $CaSt_2$, б; 3 — $CaLr_2$, а=б; 4 — $CaSt_2$, а; 5 — $CaKon_2$, б; 6 — $CaKonSt_2$, а=б

В таблице I сведены данные характеризующие реологическое поведение изученной системы состава пальмитат кальция ($CaPm_2$)—вода—ксилл при различных содержаниях воды в системе.

Кинетика макрофазного отделения ксилла из эмульсионных систем, приготовленных на кальциевых мылах равных молярных концентраций (0,04 моль·л⁻¹) — кривые 1, 3, 4, 6 и равных весовых концентраций (17,5 г·л⁻¹) — кривые 2, 3, 5, 6, представлены на рис. 4. В системах с капронатом кальция ($CaKon_2$) и смеси капронат—стеарат кальция ($CaKonSt$) совсем не наблюдалось выделение воды. Во всех других случаях вода выделялась немедленно в сплошную фазу. На рис. 5 представлены кривые течения эмульсионных систем с различными кальциевыми мылами.

Вопрос стабилизации и выяснение реологических особенностей поведения дисперсий в различных по природе дисперсионных средах имеет большое теоретическое и практическое значение. Для получения предварительных сведений по этому вопросу, нами были использованы в качестве сред *n*-октан, *o*-ксилл и *n*-октанол, вещества обладающие различной полярностью. Реологические кривые течения систем, приготовленных в этих дисперсионных средах представлены на рис. 6. Данные, относящиеся к набуханию $CaLr_2$ в этих средах, стабильность и основные реологические параметры систем сведены в табл. II.

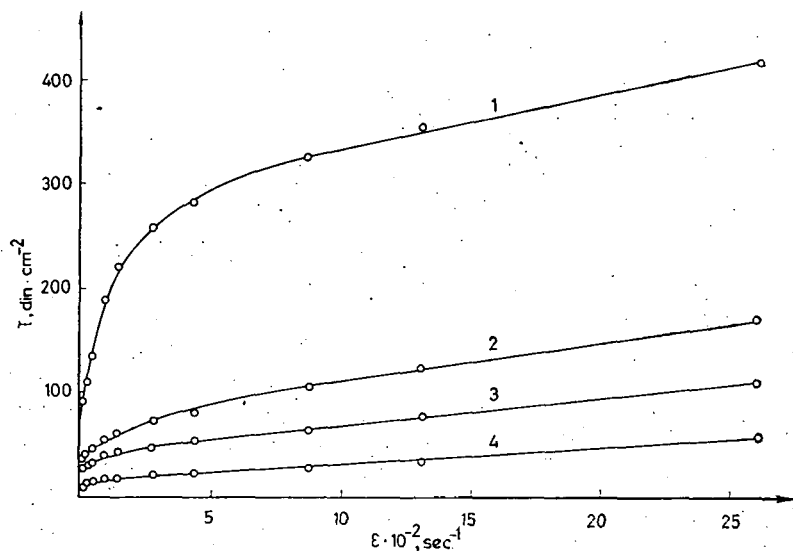


Рис. 5. Равновесные кривые течения систем кальциевое мыло — вода — ксилол (вода — 16 об.%, кальциевое мыло — $75,6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$):
1 — CaKon_2 ; 2 — CaKonSt ; 3 — CaLr_2 ; 4 — CaSt_2

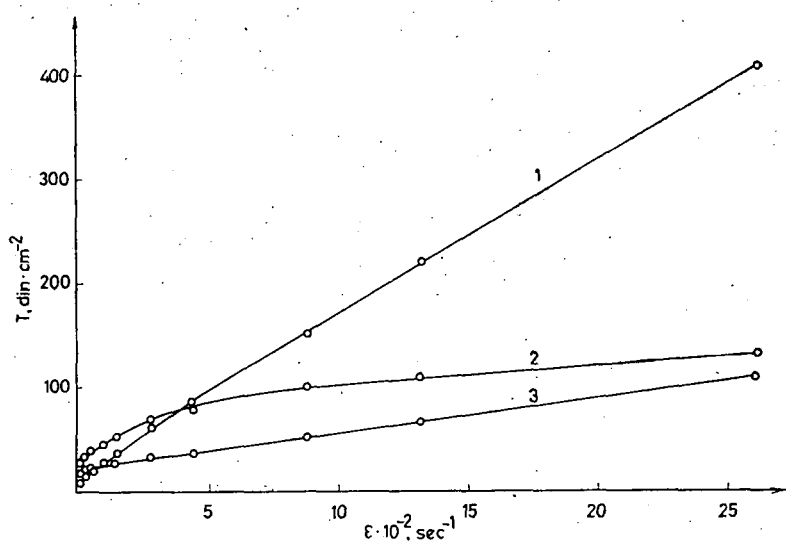


Рис. 6. Равновесные кривые течения систем CaLr_2 — вода — масло в средах разной природы (CaLr_2 — $75,6 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, вода — 16 об. %):
1 — *n*-октано́л; 2 — *n*-окта́н; 3 — *o*-кси́лол

Таблица II

Физические константы масляных сред и данные по реологическим параметрам и стабильности их эмульсионно-суспензионных систем*

| | μ , D | ϵ | η_0 , сР | τ_B , дин·см ⁻² | η , сР | V_M^* , мл | V_{oc} , мл·г ⁻¹ |
|-----------|--------------|------------|------------------|------------------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| н-октан | 0 | 1,984 | 0,51 | 82,0 | 1,6 | 15,5 | 3,0 |
| о-ксилол | 0,62 | 2,568 | 0,80 | 20,5 | 2,4 | 12,0 | 3,6 |
| н-октанол | 1,68 | 10,34 | 8,4 | 16,4 | 15,2 | 8,0 | 4,0 |

* $CaLr_2$ —75,6 г·л⁻¹; вода—16 об. %.

7 V_M^* —выделение масляной фазы за 1 час, $CaLr_2$ —17,5 г·л⁻¹.

8 V_{oc} —удельное надувание $CaLr_2$ за 24 часа.

Обсуждение результатов

Несмотря на относительное повышение стабильности систем с увеличением концентрации металлического мыла, что следует из данных рис. 1, система $CaLr_2$ —вода—ксилол до образования сплошной пространственной структуры мыла весьма нестабильна. Так, например, проследить кинетику выделения воды не было возможности, вследствие немедленного выделения большей ее части в виде сплошной фазы при прекращении перемешивания, служившего для приготовления системы. Этот экспериментальный результат, на наш взгляд, является весьма важным, так как подтверждает ранее высказанное предположение [5], что на поверхности капель воды, образовавшихся в результате диспергирующего перемешивания, в этой системе не создается достаточно надежного защитного адсорбционного слоя из молекул $CaLr_2$. В результате этого образуются только механические эмульсии, подразумевая под этим понятием, термодинамически весьма неустойчивую эмульсию в которой коалесценция капель воды и их макрофазное отделение в статических условиях не происходит только вследствие образовавшегося структурного каркаса мыла. Скорость выделения и общее количество выделившегося ксилола уменьшаются с повышением концентрации $CaLr_2$ (см. рис. 1.).

Вследствие принятых нами условий приготовления, в системах отсутствуют кристаллизационные, так называемые «сильные» связи, которые необратимо разрушаются при изотермических условиях течения и восстановления [5]. Тот факт, что при данной методике приготовления систем уже при относительно низких концентрациях мыл (40 г·л⁻¹) образовались когерентные и достаточно прочные структуры, указывает на то обстоятельство, что при синтезе мыл на границе раздела фаз в динамических условиях, изученные кальциевые соли жирных кислот образуют высокодисперсные анизодиаметрические частицы.

С увеличением концентрации $CaLr_2$, в исследованных пределах (46—100 г·л⁻¹), как это следует из данных рис. 2, не происходит изменения характера реологических кривых течения, только лишь наблюдается возрастание величин реологических параметров систем. Концентрационная зависимость рассчитанных на основании кривых течения величин τ_B и η указывает на различный характер изменения этих параметров с увеличением концентрации

CaLr_2 , (см. рис. 3). Бингамовское предельное напряжение сдвига возрастает по экспоненциальной, а пластическая вязкость по линейной зависимости от концентрации мыла. Полученные экспериментальные данные могут быть обобщены следующими уравнениями:

$$\tau_B = Kc^n, \quad (1)$$

где c — концентрация CaLr_2 , а эмпирические константы для данной системы имеют значения $K \sim 1$ и $n=2$; изменение пластической вязкости может быть аппроксимировано прямой, соответствующей уравнению

$$\eta = K'c + \eta_0, \quad (2)$$

где для K' и η_0 получены значения $\sim 0,3$ и $1 \pm 0,3$ соответственно. Последняя величина весьма близка к вязкости дисперсионной среды, что вполне можно было ожидать, и поэтому обозначена нами как η_0 .

Найденная зависимость предельного напряжения сдвига от концентрации мыла находится в хорошем согласии с закономерностями обнаруженными для структурированных суспензий и гелей, о которых имеются данные в литературе [6, 7]. Линейное возрастание пластической вязкости с концентрацией мыла подтверждает сделанный нами ранее [5] вывод, что η пропорциональна молярной концентрации мыла. Полученное уравнение указывает также на роль вязкости дисперсионной среды. На основании имеющихся данных мы не можем сделать обоснованные предположения относительно физического смысла полученных эмпирических коэффициентов K , K' и n . Вероятно, эти коэффициенты являются функциями когезионных и адгезионных взаимодействий дисперсионной среды и дисперсных фаз, а также формы и размеров частиц.

Упомянутые выше экспериментальные результаты — немедленное выделение воды при малых концентрациях мыл — сделали сомнительными представления о системах металлическое мыло—вода—ксилол как об эмульсиях второго рода в обычном смысле, даже при высоких концентрациях мыл, когда системы в статических условиях кажутся вполне стабильными. Для определения структуры таких систем необходимые данные можно получить при реологическом изучении систем обладающих когерентной структурой (т. е. кинетически уже вполне устойчивых) при изменении содержания воды как дисперсной фазы. Для этого можно воспользоваться общеизвестным явлением значительного возрастания реологических параметров эмульсий с увеличением концентрации дисперсной фазы [8]. Для этих опытов нами был использован пальмитат кальция с тем, чтобы избежать найденные ранее переходные явления [5]. Из данных таблицы I следует, что в системе CaPm_2 —вода—ксилол при увеличении содержания воды от 7 до 25 об. %-ов реологические параметры оставались практически постоянными. Системы содержащие более 30 об. %-ов воды были уже совершенно нестабильны. Полученные данные еще раз убедительно подтверждают наше представление о том, что исследованные системы кальциевые соли высших жирных кислот—вода—ксилол не представляют собой защищенные адсорбционными слоями эмульсии второго рода, а только механическую дисперсию воды в мыльно-масляной среде. Один из важных практических значений этого вывода состоит в том, что имеется воз-

возможность вариации относительного содержания воды в таких системах с сохранением основных механических свойств системы. Из последнего заключения следует, что при применении полученных выше эмпирических уравнений (1) и (2) при различных фазовых соотношениях и составах систем следует применять молярные концентрации мыл, рассчитанные относительно масляной фазы.

В предыдущем сообщении [5] нами было рассмотрено влияние длины углеводородного радикала кальциевых мыл на стабильность и реологические характеристики систем кальциевое мыло—вода—ксилол. Из данных рис. 4 и 5 следует возможность варьирования стабильности и механических свойств систем с изменением длины углеводородного радикала жирной кислоты, однако, наибольшее значение может иметь применение смесей мыл (см. кривая 6 рис. 4 и кривая 2 рис. 5) при создании определенных требуемых структурных свойств.

При изучении стабилизирующих и структурообразующих свойств различных кальциевых мыл, полученные данные (кривые 2, 3, 5 и 1, 3, 4 рис. 4, а также рис. 5) однозначно указывают на то обстоятельство, что не только в отношении удержания воды, но и в отношении скорости отделения масла, большее значение имеет образование пространственной структуры, чем лиофильность применяемого мыла, а также на то, что образование структурного каркаса происходит в первую очередь за счет взаимодействий полярных групп мыл.

В случае мыл с короткими углеводородными цепями, например, CaKon_2 , механизм стабилизации и структурообразования в системе значительно сложнее, потому что CaKon_2 образует также и обычную эмульсию второго рода, в котором капли воды защищены от коалесценции адсорбционными защитными слоями. Этим объясняется отсутствие макрофазного выделения воды даже при весьма низких концентрациях CaKon_2 ($0,04 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). В соответствии с этим, в системе CaKon_2 —вода—ксилол, найденные высокие значения реологических показателей (см. кривая 1 рис. 5) объясняются дополнительным структурообразующим действием адсорбционных слоев капель эмульсии.

Полученные данные по реологическим показателям систем CaLr_2 —вода—масло, в которых в качестве дисперсионной среды служили углеводороды и спирт, имеющие в своем составе по 8 углеродных атомов, показывают, как это следует из данных рис. 6 и табл. 11, что наличие воды в системах не вносит существенных изменений в закономерности описанные в литературе для структурированных суспензий [9, 10]. В среде с высокой адгезией (n -октанол) найдены весьма малое предельное напряжение сдвига и высокая пластическая вязкость. И, наоборот, в среде с малой адгезией (n -октан) при относительно высоком предельном напряжении сдвига характерно низкое значение пластической вязкости.

Экспериментальные данные, полученные в данной работе и представленные в предыдущих сообщениях серии [4, 5] о системах состава гидратированное металлическое мыло—вода—масло, и составленные на их основании представления о структурообразовании, стабилизации и разрушении структур, обращают внимание на обширные возможности применения подобных систем в практике, а также на целесообразность их дальнейшего исследования с целью получения данных для выяснения реологических свойств дисперсных систем.

Литература

- [1] Белугина, Г. В., С. Х. Закиева, П. А. Ребиндер, А. Б. Таубман: Докл. АН СССР 126, 318 (1959).
- [2] Патенты США 2.782.163, 2.885.358, 3 046. 221.
- [3] Freund, M., L. Helzler, I. Pallay, E. Vámos: Ásványolajipar IV., (Нефтяная промышленность IV.) Nehézipari Könyvkiadó, Budapest, 1953, стр. 34.
- [4] Андор, И., Я. Балаж: Acta Phys. et Chem. Szeged 19, 103 (1973).
- [5] Андор, И., Я., Балаж, С. В. Фельдман: Acta Phys. et Chem. Szeged 20, 157 (1974).
- [6] Щеголев, Г. Г., А. А. Транезников, В. Г. Тараненко: Коллоидн. ж. 35, 322 (1973).
- [7] Багров, А. А.: Коллоидн. ж. 30, 486 (1968).
- [8] Becher, P.: Emulziók, (Эмульсии), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965, стр. 67.
- [9] Rehinder, P. A., N. W. Michajlov: Rheol. Acta 1, 361 (1961).
- [10] Balázs, J., M. Sümegi, F. Szántó: Magyar. Kém. Folyóirat 76, 656 (1970).

INVESTIGATION OF STRUCTURES AND RHEOLOGICAL CHARACTERISTICS
OF MULTICOMPONENT EMULSION SYSTEMS, IIIStructure formation and rheological properties of hydrated metal soaps
in water—oil emulsions

J. Andor, S. V. Feldman and A. Balassi—Benyus

The effect of concentration of hydrated calcium soaps and of water on the stability and mechanical properties of three-phase systems has been studied. The independence of rheological parameters from the water content in the range of 5—25 vol % in the presence of calciumpalmitate has been demonstrated. Empirical equations are given for the concentration dependence of Bingham's yield value and the plastic viscosity in calcium laurate—water—xylene system. The possibilities of influencing the mechanical properties of the systems studied are discussed.